云 南 植 物 研 究 1998, 20(1): 102～104
Acta Botanica Yunnanica

景洪哥纳香中一个新的抗癌活性成分*

李朝明[1] 穆 青[1] 孙汉董[1] 胥 彬[2] 唐卫东[2]
郑惠兰[3] 陶国达[3]
([1] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204))
([2] 中国科学院上海药物研究所, 上海 200031)
([3] 中国科学院西双版纳热带植物园, 勐腊 666303)

A New Anti-Cancer Constituent of Goniothalamus cheliensis

LI Chao-Ming[1] MU Qing[1] SUN Han-Dong[1] XU Bin[2]
TANG Wei-Dong[2] ZHENG Hui-Lan[3] TAO Guo-Da[3]
([1]*Laboratory of phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)
([2]*Shanghai Institute of Medicine, The Chinese Academy of Sciences,* Shanghai 200031)
([3]*Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, The Chinese Academy of Sciences,* Yunnan Mengla 666303)

Key words Annonaceae, *Goniothalamus cheliensis,* Anti-cancer activity, Cheliensisin A, 2D NMR
关键词 番荔枝科, 景洪哥纳香, 景洪哥纳香甲素, 抗癌活性, 二维核磁共振谱
分类号 Q946

景洪哥纳香(*Goniothalamus cheliensis* Hu)为番荔枝科植物，分布在西双版纳地区。化学成分未见报道。我们对该植物化学成分进行了研究, 从中得到 1 个新的抗瘤活性成分, 命名为景洪哥纳香甲素(Cheliensisin A, 1)。试验表明, 景洪哥纳香甲素的抗肿瘤活性显著。在体外试验中，景洪哥纳香甲素对 HL-60（人早幼粒白细胞）的 ED_{50} 为 $10^{-3}\mu g/mL$；对 K562 人红的血细胞的 ED 为 $10^{-2}\mu g/mL$。此外, 景洪哥纳香甲素对 SGC-7901 (人胃癌细胞)、人肝癌细胞 7404 等作用均很强。景洪哥纳香甲素对 S_{180} 肉瘤体内试验, 腹腔注射 10 mg／kg, 作用明显, 抑制率在 50%以上。景洪哥纳香甲素的急性毒性 LD_{50} 为 70 mg／kg。A’mes 试验为阴性。

景洪哥纳香甲素(cheliensisin A, 1), 白色棱柱状结晶, $C_{15}H_{14}O_5[M]^+247$, mp 152～153℃, $[\alpha]_D^{24}+293.45°$ (c, 1.31, $CHCl_3$)。$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 1735, 1720, 1620, 1360, 1240, 1220, 1100, 1090, 1020, 820, 750; ^1H 和 ^{13}C NMR 谱(表 1, 2)表明: 1 与 goniothalamin oxide (2)的结构相似(Sma *et al,* 1987), 二者区别为: 化合物 1 的 C-5 位比 2 多一个乙酰氧基, 故化合物 1 的结构推定为 5α-acetoxy-goniothalamin oxide。

上述推测为二维核磁共振谱所佐证, $^1H-^1H$ COSY, $^{13}C-^1H$ COSY 谱使 1 的碳谱及有关质子得到指定。从 $^1H-^1H$ COSY 谱中观察到 δ5.37 质子同时与 4-H 的 6-H 质子偶合相关，从而证实该质子为 5-H，同时也证实乙酰氧基（-OAc）连接在 C-5 位上。因为只有处于 C-5 位上的质子才可能同时与 4-H 和 6-H 质子偶合相关，而且只有乙酰氧基连接在 C-5 位上，5-H 质子才可能低场位移至 δ5.37。在 2D COLOC（二维远程偶合）谱中观察到 5-H（δ5.37）质子与乙酰氧基（OAc）的酰基碳（δ169.6）有

* 中国科学院资源与环境“九五”重大项目专题基金资助
1997-03-20 收稿, 1997-05-15 接受发表

远程偶合相关。进而证明乙酰基通过氧连接在 C-5 位上。在 2D NOESY 谱中观察到 5-H 与 4-H, 5-H 与 6-H, 6-H 与 7-H, 3-H 与 4-H 有 NOE 关系，从而证明 5-H, 6-H, 7-H 为 β 取向，而 OAc 和 8-H 为 α 取向。故化合物 1 的结构为 5α-acetoxy-goniothalamin oxide (1)。

表 1　化合物 1，2 的 ^{13}C NMR 化学位移值

Table 1　^{13}C NMR data of 1，2 (in $CDCl_3$)

C	1	2	C	1	2
2	161.1 s	162.7 s	10	125.7 d	125.8 d
3	125.0 d	121.6 d	11	128.6 d	128.6 d
4	140.2 d	144.2 d	12	128.7 d	128.6 d
5	62.1 d	25.8 d	13	128.6 d	128.6 d
6	77.9 d	77.0 d	14	125.7 d	125.8 d
7	58.1 d	61.4 d	$COCH_3$	169.6 s	
8	57.4 d	57.2 d	$COCH_3$	20.4 q	
9	135.6 s	135.7 s			

表 2　化合物 1，2 的 ^{1}H NMR 化学位移值

Table 2　^{1}H NNR data of 1，2 (in $CDCl_3$)

H	1	2
3-H	6.21, 1H, d, J = 9.7 Hz	6.03, 1H, dt, J = 9.5, 1.6 Hz
4-H	7.05, 1H, dd, J = 9.7, 5.7 Hz	6.92, 1H, dt, J = 9.5, 4.7 Hz
5-H	5.37, 1H, dd, J = 2.9, 5.7 Hz	2.55, 2H, m
6-H	4.40, 1H, dd, J = 1.9, 5.9 Hz	4.48, 1H, dt, J = 5.4, 7.4 Hz
7-H	3.31, 1H, dd, J = 1.9, 5.9 Hz	3.25, 1H, dt, J = 1.85, 5.4 Hz
8-H	3.98, 1H, d, J = 1.8 Hz	3.86, 1H, d, J = 1.8 Hz
Ar-H	7.25～7.33, 5H, m	7.30, 5H, br. s
$COCH_3$	2.04, 3H, s	

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定，温度未经校正；旋光度用 WXG-6 自动旋光仪测定；红外光谱用 PE-577 型分光光度计测定；KBr 压片；核磁共振谱用 AM-400 型波谱仪测定，以 $CDCl_3$ 为溶剂，TMS 为内标，质谱用 VG Autospec 型质谱仪测定。各种层析用硅胶及硅胶 G 均为青岛海洋化工厂出

品。植物材料采自西双版纳，各项光谱数据均由我所物理分析仪器组测定。

经风干粉碎的 4.5 g 景洪哥纳香茎杆样品，用乙醇冷浸提取，减压回收乙醇，浓缩液加水调均，用氯仿萃取，回收氯仿，得氯仿提取物，该提取物经硅胶进行柱层析，依次用石油醚，乙酸乙酯-石油醚梯度洗脱，收集流份。从乙酸乙酯—石油醚 1∶1 流份得景洪哥那香甲素(cheliensisin A)(1)，(190 mg).

景洪哥纳香甲素(cheliensisin A)(1): 白色柱状结晶，$C_{15}H_{14}O_5[M]^+274$，mp 152～153 ℃，$[\alpha]_D^{24}+239.45°$ (c, 1.31, $CHCl_3$)，MS(m／z): $274[M]^+(36)$, 257(5), 233(41), 232(31), 216(61), 197(85), 169(52), 168(41), 157(44), 154(42), 148(93), 131(48), 129(70), 128(67), 108(100), 105(56), 96(88), 85(64)。

参 考 文 献

Sam T W, Chew Sew-Yeu, Matsjeh S *et al*, 1987. Goniothalamin oxide: an embryotoxic compound from *Goniothalamus macrophyllus* (Ammonaceae). *Tetrahedron Letters*, **28**(22): 2541～2544